

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-078655

(43)Date of publication of application : 30.03.1993

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 02-340900

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 30.11.1990

(72)Inventor : UTSUKI KOJI
NAGAHATA EMI

(30)Priority

Priority number : 01318797 Priority date : 11.12.1989 Priority country : JP

02160117 19.06.1990 JP

01331066 22.12.1989 JP

02306556 13.11.1990 JP

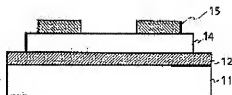
02279183 19.10.1990 JP

(54) EL ELEMENT OF ORGANIC THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject full color element having enlarged selection width of organic coloring matter and high luminance at low-voltage drive free from concentration quenching, comprising a mixture of an organic luminescent material and an organic electron transfer material as a component of a thin film layer of organic luminescent material.

CONSTITUTION: An thin film layer of an organic luminescent material comprising a mixture of an organic electron transfer material and an organic luminescent material is arranged between a pair of electrodes wherein at least one is transparent to give the objective element. The element, for example, is obtained by forming an ITO transparent electrode 12 on a glass substrate 11, depositing both 2, 3, 6, 7-tetrahydro-oxo-1H, 5H, 11H-(1) benzopyrano[6,7,8,ij]-quinolizine-10- carboxylic acid of organic luminescent material and 1,1-bis-(4-N,N- ditolylaminophenyl) cyclohexane of organic electron transfer material in vacuum to form a thin film layer 14 of organic luminescent material and finally metallizing In on the thin film layer by electron beam metallizing method to form a back metal electrode 15.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.04.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3005909

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-78655

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 3 月 30 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06	Z	0017-4H		
H 0 5 B 33/14		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数15(全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平2-340900	(71) 出願人	999999999 日本電気株式会社 東京都港区芝 5 丁目 7 番 1 号
(22) 出願日	平成 2 年 (1990) 11 月 30 日	(72) 発明者	宇津木 功二 東京都港区芝 5 丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平1-318797	(72) 発明者	長崎 絵美 東京都港区芝 5 丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
(32) 優先日	平 1 (1989) 12 月 11 日	(74) 代理人	弁理士 内原 晋
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平2-160117		
(32) 優先日	平 2 (1990) 6 月 19 日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平1-331066		
(32) 優先日	平 1 (1989) 12 月 22 日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜 EL 素子

(57) 【要約】

電子出願以前の出願であるので
要約・選択図及び出願人の識別番号は存在しない。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明な一対の電極間に少なく

とも有機発光体薄膜層を有する有機薄膜EL素子において、有機発光体薄膜層の成分が有機電荷輸送性材料と有機発光材料の混合物からなることを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】 有機発光体薄膜層に含まれる有機発光材料は、
一般式；

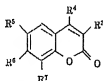


(式中、Xは酸素原子または硫黄原子、R¹は2-(4-置換もしくは未置換アミノステリル)基または2-(9-ジュロリジイル)エチニル基、R²はアルキル基、ア

リール基または2-(9-ジュロリジイル)エチニル基を示す。)

で示されるピラン誘導体である請求項(1)に記載の有機薄膜EL素子。

【請求項3】 有機発光体薄膜層に含まれる有機発光材料は、
一般式；



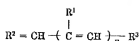
(式中、R³は水素原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルカノイル基、シアノ基、アリール基または複素環式芳香族化合物、R⁴は水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、カルボキシル基、アルカノイル基またはアルコキシカルボニル基、R⁵は水素原子またはアルキル基、R⁶は置換もしくは未置換のアミノ基、R⁷は水素原子またはアミノ基を含んだR⁸と縮合環を

形成してもよい。また、R³とR⁴は互いに縮合炭素環状体を形成してもよい。)

で示されるクマリン誘導体またはその塩である請求項(1)に記載の有機薄膜EL素子。

【請求項4】 有機発光体薄膜層に含まれる有機発光材料は、
一般式；

2

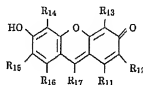


(式中、nは0〜3の整数であり、R¹は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子、あるいはR¹同士でネオペンチレン基を形成してもよく、R²およびR³は少なくとも窒素原子を含む複素環化有機残基を示し、かつR²とR³のどちらか一方の複素環に含まれる窒素原子は正の電荷を持っている)

で示されるシアニン系化合物である請求項(1)に記載の有機薄膜EL素子。

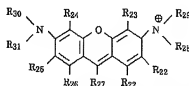
【請求項5】 有機発光体薄膜層に含まれる有機発光材料は一般式；

(1)



(式中、R₁₁〜R₁₇はそれぞれ同一もしくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アルキル基、置換アリール基、アリル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基、ニトロ基又はハロゲン原子)または

(11)

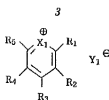


(式中、R₂₁〜R₂₇はそれぞれ同一もしくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、アリール基、

置換アルキル基、置換アリール基、アリル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基、ニトロ基又はハロゲン原子)

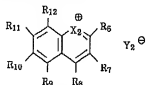
で示されるキサンテン系化合物である請求項(1)に記載の有機薄膜EL素子。

【請求項6】 有機発光体薄膜層に含まれる有機発光材料は一般式；
(1)



(式中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ同一もしくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、アリル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボ

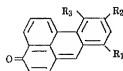
キシル基、スルホニル基、ニトロ基、アミノ基、イミド基又はハロゲン原子)、 X_1 は、酸素、硫黄又はセレン、 Y_1 は、過塩素酸、スルホン酸、又は、フルオロほう酸、または;



(式中、 $R_6 \sim R_{12}$ はそれぞれ同一もしくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、アリル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボニル基、スルホニル基、ニトロ基、アミノ基、イミド基又はハロゲン原子、 X_2 は、酸素、硫黄又はセレン、

Y_2 は、過塩素酸、スルホン酸、又は、フルオロほう酸で示されるピリウム系化合物である請求項(1)に記載の有機薄膜色素。

【請求項7】 有機発光体薄膜層に含まれる有機発光材料は一般式;



(式中、 R_1 は、ヒドロキシ基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、

又は、アルコキシカルボニル基、

R_2 は、ヒドロキシ基又はハロゲン原子、

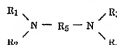
R_3 は、ヒドロキシ基又は $-O^-M^+$ 、ただし

M は、ナトリウム、カリウム、リチウム又はアンモ

ニウム)

で示されるオキソベンゾアントラセン系化合物である請求項(1)に記載の有機薄膜色素。

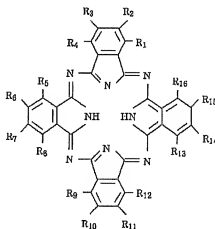
【請求項8】 有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷輸送性材料は一般式;



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は同一もしくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アルキル基、または置換アリール基、 R_5 はアルキレン基)で示される第3級アミン系化合物である請求項(1)に記載の有機薄膜色素。

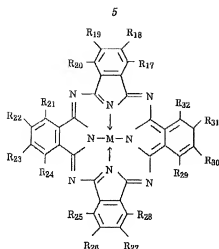
【請求項9】 有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷輸送性材料は一般式;

(I)



(式中、 $R_1 \sim R_{16}$ はそれぞれ同一もしくは異なる基であって、水素原子、水酸基、フェニル基、アルキル基、又はスルホン酸塩)または、

(II)



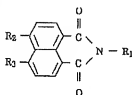
(式中、 $R_{17} \sim R_{30}$ はそれぞれ同一もしくは異なる基であって、水素原子、フェニル基、アルキル基、又はスルホン酸塩、 M は金属、

で示されるフタロシアニン系化合物である請求項

(1)に記載の有機薄膜素子。

【請求項10】 有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷輸送性

材料は一般式；

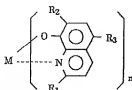


(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アルキル基、置換アリール基、アルコキシル基、フェニル基、置換フェニル基、アミノ基、アシルアミノ基からなる群から選ばれる)で示されるナフタリイミド系化合物である請求項(1)に記載の有機薄膜素子。

【請求項11】 有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷輸送性

材料は一般式；

(I)



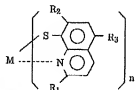
(式中、 M は金属原子、 $R_1 \sim R_3$ は同一でも異なる

6

てもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシル基またはハロゲン基からなる群から選ばれ、 n は1から3の整数である)

または、

(II)



(式中、 M は金属原子、 $R_1 \sim R_3$ は同一でも異なるであってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキ

シル基またはハロゲン基からなる群から選ばれ、 n は2または3の整数である)

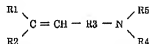
で示されるキノリノール金属錯体である請求項(1)

に記載の有機薄膜素子。

【請求項12】 有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷

輸送性

材料は一般式、

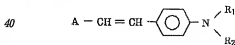


(式中、 R_1 は水素原子、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、 R_2 はフェニル基、置換フェニル基、置換フェニル基、 R_3 はフェニレン基、ナフチレン基、 R_4 はアルキル基、フェニル基、置換フェニル基、 R_5 はアルキル基、フェニル基、置換フェニル基からなる群から選ばれる。)

で示される第3級アミン誘導体である請求項(1)に記載の有機薄膜素子。

【請求項13】 有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷輸送材

料は一般式、



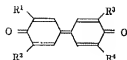
(式中、 A はベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、インドールおよびキノリンからなる群から選ばれる。また、 R_1 と R_2 とフェニル基、置換フェニル基およびアルキル基からなる群から選ばれる。)

で示されるスチリル系化合物である請求項(1)に記載の有機薄膜素子。

【請求項14】 有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷

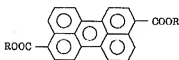
輸送材

料は一般式、



(式中、R¹～R⁴はそれぞれ同一もしくは異なる基であつて、アルキル基、アリール基、アルコキシル基またはハロゲン原子を示す)で表されるジフェノキノン誘導体である請求項(1)に記載の有機薄膜EL素子。

【請求項15】 有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷輸送材
料は一般式、



(式中、Rはアルキル基、アルコキシル基、フェニル基および置換フェニル基からなる群から選ばれる。)で示される3,9-ペリレンジカルボン酸エステルである請求項(1)に記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】
(産業上の利用分野)

本発明は平面光源やディスプレイに使用される有機薄膜EL素子に関するものである。

(従来の技術)

有機電光物質を有機発光体薄膜層としたEL電界発光素子は、安価な大面積フルカラー表示素子を実現するものとして注目を集めている(電子情報通信学会技術報告, 第89巻, No. 106, 49ページ, 1989年)。報告によると、第5図に示すように強い蛍光を発する有機色素を有機発光体薄膜層54に使用し、青、緑、赤色の明るい発光を得ている。これは、薄膜状で強い蛍光を発し、ピンホール欠陥の少ない有機色素を用いたことで、高輝度なフルカラー表示を実現できたと考えられている。

(発明が解決しようとする課題)

前述の有機色素を用いた有機薄膜EL素子は、青、緑、赤の発光を示す。しかし、従来より知られているように、有機色素の中には溶液状では非常に強い蛍光を示しながら、薄膜状では極端に蛍光が弱くなったり、全く発光を示さないものも多くあつて、選択できる色素材料の数は限られ、高輝度なフルカラー表示有機薄膜EL素子実現のためにはまだ十分ではない。

本発明は以上のべたような従来の事情に対処してなされたもので、これまで薄膜状では蛍光が弱すぎて利用できなかった有機色素を用いることもできる高輝度なフルカラーの有機薄膜EL素子を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、低電圧駆動で高輝度なフルカラーの有機薄膜EL素子を得るべく鋭意研究の結果、有機発光体薄膜層の有機発光材料を有機電荷輸送性材料中に分散させることで濃度消光が防止され、有機色素の選択の幅が広がって特性の優れた有機薄膜EL素子が得られることを見出し、本発明に至つた。

すなわち本発明は、少なくとも一方が透明な一對の電極間に少なくとも有機発光体薄膜層を有する有機薄膜EL素子において、有機発光体薄膜層の成分が有機電荷輸送性材料と有機発光材料の混合物からなることを特徴とする有機薄膜EL素子である。

本発明の有機薄膜EL素子としては、第1図のようにガラス基板11上に透明電極12と背面電極15との間に有機発光体薄膜層14のみが形成されたもの、第2図のように有機正孔注入層23と有機発光体薄膜層24が形成されたもの、第3図のように有機発光体薄膜層34と有機電子注入層36が形成されたもの、および第4図のように有機正孔注入層43、有機発光体薄膜層44、有機電子注入層46が形成されたものが挙げられる。

なお、透明電極としては通常用いられるものであればいずれでもよく、例えばITO以外にはSnO₂・Sb、ZnO:AlやAuなどが挙げられる。背面電極にはIn、Mg、Ag、Mg:In、Mg:Agなどが使われる。

本発明の有機発光材料として用いられる請求項(2)のピラン誘導体の具体的な例としては、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(β-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[2-(9-ジュロリジイル)エチニル]-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-フェニル-6-[2-(9-ジュロリジイル)エチニル]-4H-ピランなどがこの限りではない。

本発明の有機発光材料として用いられる請求項(3)のクマリノ誘導体の具体的な例としては、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリノ、4,6-ジメチル-7-

9

エチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、7-アミノ-3-フェニルグマリチン、3-(2'-メチルベンズイミダゾイル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルグマリチン、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-メチルキノルアジノ[9,9a,1-gH]クマリン、7-アミノ-4-メチルグマリチン、7-ジメチルアミノシクロペンタ[C]クマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルグマリチン、1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-6-トリフルオロメチル[1]ベンゾピラノ[9,9a,1-gH]キノリジン-10-オン、4-

メチル-7-(スルホメチルアミノ)クマリンナトルム塩、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルグマリチン、7-ジメチルアミノ-4-メチルグマリチン、1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-カルボエトキシ[1]-ベンゾピラノ[9,9a,1-gH]キノリジン-10-オン、9-アセチル-1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ[9,9a,1-gH]キノリジン-10-オン、9-シアノ-1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ[9,9a,1-gH]キノリジン-10-オン、9-(1-ブトキシカルボニル)-1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ[9,9a,1-gH]キノリジン-10-オン、4-メチルピベリジノ[3,2-g]クマリン、4-トリフルオロメチルピベリジノ[3,2-g]クマリン、9-カルボキシ-1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ[9,9a,1-gH]キノリジン-10-オン、N-エチル-4-トリフルオロメチルピベリジノ[3,2-g]クマリン、2,3,6,7-テトラヒドロ-10-オキソ-1H,6H,11H-(1)ベンゾピラノ[6,7,8-i]キノリジン-10-カルボニル酸などがあるがその限りではない。

本発明の有機発光材料として用いられる請求項

(4)のシアン誘導体の具体的な例としては、3,3'-(ジメ-プロピル)-2,2'-オキサカルボシアンニアイオグaid、3,3'-(ジメ-ベンチル)-2,2'-オキサカルボシアンニアイオグaid、3,3'-(ジメ-ヘキシル)-2,2'-オキサカルボシアンニアイオグaid、3,3'-(ジメ-ブピル)-2,2'-オキサカルボシアンニアイオグaid、3,3'-(ジメ-ブピル)-2,2'-チアジカルボシアンニアイオグaid、1-カルボキシエチル-3'-エチル-4,2'-キノチアジカルボシアンニアイオグaid、1-1'-ジエチル-3,3',3'-テトラメチル-2,2'-インドリカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-オキサシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-チアシアニアイオグaid、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドシアンニパークロレート、1,3'-ジエチル-2,2'-キノチアシアニアイオグaid、1,3'-ジエチル-2,2'-キノセレンシアニアイオグaid、1,1'-ジ

10

エチル-2,2'-キノシアニアイオグaid、1,1'-ジエチル-2,4'-キノシアニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-チアソリカルボシアンニアイオグaid、

3,3'-ジエチル-2,2'-オキサカルボシアンニアイオグaid、3,3,3'-トリエチル-5,5'-ジフェニル-2,2'-オキサカルボシアンニアイオグaid、1,3,1',3'-テトラエチル-5,6,5',6'-テトラクロロ-2,2'-イミダカルボシアンニアイオグaid、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドカルボシアンニアイオグaid、3,3',9'-トリエチル-2,2'-チアカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-9-メチルチアカルボシアンニアイオグaid、アンハイドロ-3,3'-ジスルホプロピル-9-メチルセレンカルボシアンニハイドロキサイドリエチルアミン塩、3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチル-2,2'-チアソロカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-チアカルボシアンニアイオグaid、アンハイドロ-3,3'-ジスルホプロピルチアカルボシアンニハイドロキサイドトリエチルアミン塩、3,3'-ジエチル-2,2'-セレンカルボシアンニアイオグaid、アンハイドロ-3,3'-ジスルホプロピル-9-メチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンノ)チアカルボシアンニハイドロキサイドトリエチルアミン塩、3,3'-ジエチル-9-メチル-2,2'-(6,7,6',7'-ジベンノ)チアカルボシアン

ニアイオグaid、3,3',9'-トリエチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンノ)チアカルボシアンニプロイド、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンノ)-インドカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-(6,7,6',7'-ジベンノ)チアカルボシアンニアイオグaid、1,3'-ジエチル-4,2'-キノキサカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンノ)チアカルボシアンニアイオグaid、1,1'-ジエチル-2,4'-キノカルボシアンニアイオグaid、1,1'-ジエチル-4,4'-キノカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-オキサカルボシアンニアイオグaid、1,3,3,1',2',3'-オキサメチル-2,2'-インドジカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-チアジカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-9,11-ネオベンチレン-2,2'-チアジカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-セレンジカルボシアンニアイオグaid、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベン

ノ)インドジカルボシアンニパークロレート、3,3'-ジエチル-2,2'-(6,7,6',7'-ジベンノ)チアジカルボシアンニアイオグaid、3,3'-ジエチル-2,2'-(4,5,4',

11

5'-ジベンゾ)テラジカルボシアンニアイオダイド、
1,1'-ジエチル-11-クロロ-2,2'-キノジカルボシアン
ニプロマイド、1,1'-ジエチル-2,2'-キノジカルボシ
アンニアイオダイド、1,1'-ジエチル-11-クロロ-4,4'-
キノジカルボシアンニアイオダイド、1,1'-ジエチ
ル-4,4'-キノジカルボシアンニアイオダイドなどが
あるがこの限りではない。

本発明の有機発光材料として用いられる請求項
(5)のキサンテン系色素の具体的な例としては、9-
(2'-カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-キサン
テン-3-オン、9-(2'-カルボキシフェニル)-2,7-ジクロ
ロ-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-オン、2,4,5,7-
テトラプロモ-9-(2'-カルボキシフェニル)-6-ヒドロ
キシ-3H-キサンテン-3-オンジナトリウム塩、4,5-ジ
プロモ-9-(2'-カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-
キサンテン-3-オンジナトリウム塩、4,5-ジヨード-
9-(2'-カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-キサン

テン-3-オンジナトリウム塩、2,4,5,7-テトラプロ
モ-3',4',5',6'-テトラクロロ-9-(2'-カルボキシフェニ
ル)-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-オンジナトリウ
ム塩、2,4,5,7-テトラヨード-9-(2'-カルボキシフェ
ニル)-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-オンジナトリ
ウム塩、2,4,5,7-テトラヨード-3',4',5',6'-テトラク
ロロ-9-(2'-カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-キ
サンテン-3-オンジナトリウム塩、2-(6'-アミノ-3-イ
ミノ-3H-キサンテン-9-イル)ベンゾイックアシッド
ヒドロクロリド、メチル-2,6-アミノ-3-イミノ-3H-
キサンテン-9-イル)ベンゾエートヒドロクロリド、
エチル-2-(6-エチルアミノ-3-エチルイミノ-3H-キ
サンテン-9-イル)ベンゾエートヒドロクロリド、エチ
ル-2-(6-エチルアミノ-3-エチルイミノ-2,7-ジメチル-
3H-キサンテン-9-イル)ベンゾエートヒドロクロリ
ド、2-(6'-メチルアミノ-3-メチルイミノ-3H-キサン
テン-9-イル)ベンゾイックアシッドパークロレート、
2-(6'-ジメチルアミノ-3-ジエチルイミノ-3H-キ
サンテン-9-イル)ベンゾイックアシッドヒドロクロ
リド、2-(6'-ジメチルアミノ-3-ジメチルイミノ-3H-

キサンテン-9-イル)ベンゾイックアシッドパークロ
レート、エチル-(6-ジエチルアミノ-3-ジエチルイミ
ノ-3H-キサンテン-9-イル)ベンゾエートヒドロクロ
リド、2-(6'-エチルアミノ-3-エチルイミノ-2,7ジメ
チル-3H-キサンテン-9-イル)ベンゾイックアシッド
パークロレート、エチル-(6-エチルアミノ-3-エチル
イミノ-2,7ジメチル-3H-キサンテン-9-イル)ベンゾ
エートパークロレート、2-(6'-アセチルアミノ-3-ア
セチルイミノ-3H-キサンテン-9-イル)ベンゾイック
アシッド、8-(2,4-ジスホニル)-2,3,5,6,11,2,14,
15-1H,4H,10H,13H-オクタヒドロキナリジノ[9,

12

9a,1-bc;9,9a,1-hi)キサンテリウムヒドロクロリ
ド、スルホロ-ダミンB,[9-(0-カルボキシフェニ
ル)-6-(ジエチルアミノ)-3H-キサンテン-3-イリデン]
ジエチルアンモニウムクロリド、等があるがこの限
りではない。

本発明の有機発光材料として用いられる請求項

(6)のピリリウム系色素の具体的な例としては、2-
(3',4'-ジヒドロキシフェニル)-3,5,7-トリヒドロキ
シー-1-ベンゾピリリウムパークロレート、7-ヒドロ

10

キシ-2-[3-(7-ヒドロキシ-2H-1-ベンゾピラン-2-イリ
デン)-1-プロベニル]-1-ベンゾピリリウムパークロ
レート、2-フェニル-4-[2-{4-[2-(4-メチル-1-オキソ-
2-プロベニル)オキシ]エトキシ}フェニル]-エチニ
ル]-1-ベンゾピリリウムパークロレート、2,4,6-トリ
フェニルチオピリリウムパークロレート、2,6-ジ
フェニル-4-(4-メチルフェニル)チオピリリウムパ
ークロレート、2,6-ビス(4-メチルフェニル)-4-(フェ
ニルチオピリリウム)パークロレート、2,6-ジフェ
ニル-4-(4-メトキシフェニル)チオピリリウムパ
ークロレート、2,6-ジフェニル-4-[4-(2-ヒドロキシ
エトキシ)フェニル]チオピリリウムパークロレート、2,6-
ビス(4-メトキシフェニル)-4-フェニルチオピリリ
ウムパークロレート、2,6-ジフェニル-4-{(3-メチル-2-
ベンゾオキサゾリニルイデン)メチル}チオピリリウ
ムパークロレート、2,6-ジフェニル-4-{(3-メチル-2-
ベンゾチアゾリニルイデン)メチル}チオピリリウ
ムパークロレート、2,6-ジフェニル-4-[3-(1,3,3-トリ
メチル-2,3-ジヒドロ-1H-インドール-2-イリデン)-1-
プロベニル]チオピリリウムパークロレート、2,6-

30

ジフェニル-4-[3-(1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-
1H-インドール-2-イリデン)-1-プロベニル]セレンピ
リリウムパークロレート、4-(1'-ベンゾチオピラン-
2'-イリデンメチル)-2-メチル-1-ベンゾチオピリ
リウム

30

ムパークロレート、4-(4'-ジメチル-1'-ベンゾチオピ
ラン-2'-イリデンメチル)-1-ベンゾチオピリリウム
パークロレート、4-(4'-6'-ジメチル-1'-ベンゾチオピ
ラン-2'-イリデンメチル)-6-メチル-1-ベンゾチオピ
リリウムパークロレート、4-(4'-メトキシ-1'-ベンゾ
チオピラン-2'-イリデンメチル)-2-メチル-1-ベンゾ
チオピリリウムパークロレート、4-(4'-メチル-7'-メ
トキシ-1'-ベンゾピラン-2'-イリデンメチル)-7-メ
トキシ-1-ベンゾチオピリリウムパークロレート、4-
(4'-メチル-7'-メトキシ-1'-ベンゾピラン-2'-イリ
デンメチル)-2-メチルチオ-7-メトキシ-1-ベンゾピ
リリウムパークロレート、4-(4'-ジメトキシ-1'-ベン
ゾチオピラン-2'-イリデンメチル)-2-メチル-7-メ
トキシ-1-ベンゾチオピリリウムパークロレート、4-

50

トリフェニルアミン、9-(2-(4-N,N-ジエチルアミノ)フェニル)ピリル)アントラセンなどがあるがこの限りではない。

有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷輸送性材料として用いられる請求項(13)のスチリル系化合物の具体的な例としては、2-(p-ジフェニルアミノスチリル)ナフト[1,2-d]チアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト[1,2-d]チアゾール、2-(p-ジフェニルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-

(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジフェニルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジフェニルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジフェニルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジフェニルアミノスチリル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジフェニルアミノスチリル)-3,3-ジメチル-3H-インドール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3,3-ジメチル-3H-インドールなどがあるがこの限りではない。

有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷輸送性材料として用いられる請求項(14)のジフェノキノリン誘導体の具体的な例としては、2,6-ジメチル-2',6'-ジ-1-ブチルジフェノキノリン、2,2',6,6'-テトラ-1-ブチルジフェノキノリン、2,2',6,6'-テトラメチルジフェノキノリンなどがあるが、この限りではない。

有機発光体薄膜層に含まれる有機電荷輸送性材料として用いられる請求項(15)の3,9-ペリレンジカルボン酸エステルの具体的な例として、3,9-ペリレンジカルボン酸ジフェニルエステル、3,9-ペリレンジ

カルボン酸ジメチルエステル、3,9-ペリレンジカルボン酸-ジ-(p-ジメトキシフェニル)エステル、3,9-ペリレンジカルボン酸-ジ-(p-ジメトキシフェニル)エステル、3,9-ペリレンジカルボン酸-ジ-(p-ジメトキシフェニル)エステル、3,9-ペリレンジカルボン酸-ジ-(p-ジエチルアミノフェニル)エステルなどがあるがこの限りではない。

(実施例)

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

(実施例1)

有機発光体薄膜層の有機発光材料として2,3,6,7-テトラヒドロ-11-オキソ-1H,5H,11H-(1)ベンゾピラノ[6,7,8-ij]-キノリジ-10-カルボン酸を用い、有機電荷輸送性材料として1,1-ビス-(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを用いた。第1図に示すように、ガラス基板11上にITO透明電極12を形成してから、上記の有機発光材料が有機

発光体薄膜層中に5モル%含まれるように有機電荷

輸送性材料とともに 10^{-1} Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層14を1000Å形成した。最後に背面金属電極15として1nを電子ビーム蒸着法で1500Å形成して有機薄膜EL素子を作製した。

この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約7Vの直流電圧の印加で約500cd/m²の明るい青緑色発光が得られた。従来の素子に比べ、発

10 光輝度-効率が1.5から2倍改善されている。この有機薄膜EL素子を電流密度0.5mA/cm²の状態にてエーシング試験をしたところ、輝度半減時間は300時間以上であった。従来の素子では100から300時間であった。

(実施例2)

有機発光体薄膜層の発光材料として4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランを用いた以外は実施例1と同様にして素子を作製し、約200cd/m²の明るい橙色発光が得ら

20

(実施例3)

有機発光体薄膜層の発光材料として1,1'-ジエチル-2,2'-キノシアニイオダイドを用いた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。約7Vの直流電圧の印加で約100cd/m²の明るい黄色発光が得られた。この素子を電流密度0.5mA/cm²の状態にてエーシング試験をしたところ輝度半減時間は約300時間であった。

30

(実施例4)

有機発光体薄膜層の発光材料として、3,3'-ジエチル-2,2'-チアカルボシアニイオダイドを用いた以外は実施例1と同様にして素子を作製し、約150cd/m²の明るい黄色発光が得られた。

(実施例5)

有機発光体薄膜層14の有機発光材料として、2-(6-ジエチルアミノ-3-ジエチルイミノ-3H-キナテン-9-イル)-ベンゾイックアシッドヒドロクロリドを用いた以外は実施例1と同様にして素子を作製し

40

た。この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約10Vの直流電圧の印加で約120cd/m²の明

い黄色発光が得られた。従来の素子に比で発光輝度-効率が約1.2倍改善されている。

(実施例6)

有機発光体薄膜層の発光材料として、エチル-2-(6-エチルアミノ-3-エチルイミノ-3H-キナテン-9-イル)ベンゾエートヒドロクロリドを用いた以外は実施例1と同様にして素子を作製し、約15Vの直流

50

17

電圧の印加で約100cd/m²の明るい黄色発光が得られた。

(実施例7)

有機発光体薄膜層14の有機発光材料として、2-13', 4'-ジヒドロキシフェニル]-3,5,7-トリヒドロキシ-1-ベンゾピリウムパークロレートを用いた。第1図に示すようにガラス基板11にITO透明電極12を形成してから上記の有機発光材料が有機発光体薄膜層中に5モル%含まれるように有機電荷輸送性材料とともに10⁻¹Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層14を1000Å形成した。最後に背面金属電極15として、Inを電子ビーム蒸着法で1500Å形成して有機薄膜EL素子を作製した。この素子の発光特性を

乾燥室中で測定したところ約10Vの直流電圧の印加で約120cd/m²の明るい赤色発光が得られた。

(実施例8)

有機発光体薄膜層14の有機発光材料として、4-オキソ-10-メチル-4H-ベンゾ[d,e]アントラセンを用いた。これ以外は、実施例7と同様にして有機薄膜EL素子を作製した。この素子の発光特性を乾燥室中で測定したところ約10Vの直流電圧の印加で約120cd/m²の明るい発光が得られた。発光が得られた。

(実施例9)

有機発光体薄膜層14の有機電荷輸送性材料として、無金属フタロシアニンを用い、有機発光材料として、2-(6-ジメチルアミノ-3-ジエチルミノ-3H-キサンテン-9-イル)-ベンゾノイックアシッドヒドロクロリドを用いた。

第1図に示すように、ガラス基板11にITO透明電極12を形成してから、上記の有機発光材料が有機発光体薄膜層中に5モル%含まれるように有機電荷輸送性材料とともに10⁻¹Torrの真空中で共蒸着し

て有機発光体薄膜層14を1000Å形成した。最後に背面金属電極15として、Inを電子ビーム蒸着法で1500Å形成して有機薄膜EL素子を作製した。この素子の発光特性を乾燥室中で測定したところ約10Vの直流電圧の印加で約100cd/m²の明るい黄色発光が得られた。従来の素子に比べ発光輝度・効率が約1.2倍改善されている。

(実施例10)

有機発光体薄膜層14の有機電荷輸送性材料として、コバルトフタロシアニンを用いた以外は実施例9と同様にして素子を作製し、約15Vの直流電圧の印加で約100cd/m²の明るい黄色発光が得られた。

(実施例11)

有機発光体薄膜層14の有機電荷輸送性材料とし

18

て4-(ジ-パラトリルアミノノ-4'[4-(ジ-パラトリルアミノ)ステリル]ステルベンを用い有機発光材料として4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピランを用いた。第1図に示すようにガラス基板11にITO透明電極12を形成して

から上記の有機発光材料が有機発光体薄膜中に1モル%含まれるように有機電荷輸送性材料とともに10⁻¹Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層14を1000Å形成した。最後に背面電極15としてInを電子ビーム蒸着法で1500Å形成して有機薄膜EL素子を作製した。この素子の発光特性を乾燥室中で測定したところ約15Vの直流電圧の印加で約100の明るい橙色発光が得られた。

(実施例12)

有機発光体薄膜層14の有機電荷輸送性材料としてN-(2,4-キシリル)-4-アミノナフタリミドを用い、有機発光材料として4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピランを用いた。第2図に示すようにガラス基板21にITO透明電極22を形成してから、正孔注入層として、1,1-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを用い10⁻¹Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層24を

700Å形成した。最後に背面電極25としてMg1n合金(In10at%)を電子ビーム蒸着で1500Å形成して、素子を作成した。この素子の発光特性を乾燥室中で測定したところ、約13Vの直流電圧の印加で約100cd/m²の橙色発光が得られた。

(実施例13)

有機発光体薄膜層14の有機電荷輸送性材料としてトリス(8-ヒドロキシノリノール)アルミニウムを用い、有機発光材料として、2,3,6,7-テトラヒドロ-9-メチル-11-オキソ-1H,5H,11H-(1)ベンゾピラン[6,7,8-11]-キノリジンをもちいた。第2図に示すようにガラス基板21にITO透明電極22を形成してから、正孔注入層として、1,1-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを用い10⁻¹Torrの真空中で共蒸着して有機発光材料が有機発光体薄膜中に1モル%含まれるように有機電荷輸送性材料とともに10⁻¹Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層24を500Å形成した。最後に、背面電極25としてMg1n合金(In10at%)を電子ビーム蒸着で1500Å形成して、素子を作成した。この素

子の発光特性を乾燥室中で測定したところ、約20Vの直流電圧の印加で約80cd/m²の青色の発光が

得られた。

(実施例14)

有機発光体薄膜層14の有機電荷輸送性材料として2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3,3'-ジメチル-3-インドールを用い、有機発光材料として、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランをもちいた。第3図に示すようにガラス基板31にITO透明電極23を形成してから、上記の有機発光材料を有機発光体薄膜中に1モル%含まれるように有機電荷輸送性材料とともに 10^{-7} Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層34を500Å形成した。次に有機電子注入層36として2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを用い、 10^{-4} Torrの真空中で300Å蒸着した。最後に、背面電極35としてMgIn合金(In10at%)を電子ビーム蒸着して1500Å形成して、素子を作成した。この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約18Vの直流電圧の印加で約100cd/m²の橙色の発光が得られた。

(実施例15)

有機発光体薄膜層の有機電荷輸送性材料として4,4'-ジメチル-(4"-(2,2'-ジフェニル)ビニル)トリフェニルアミンを用い、有機発光材料として、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランをもちいた。第4図に示すようにガラス基板41にITO透明電極42を形成してから、正孔注入層43として1,1'-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを用い、 10^{-7} Torrの真空中で形成した。次に上記の有機発光材料が有機発光体薄膜中に1モル%含まれるように有機電荷輸送性材料とともに 10^{-7} Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層44を500Å形成した。次に有機電子注入層36として2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを用い、 10^{-4} Torrの真空中で300Å蒸着した。最後に、背面電極35としてMgIn合金(In10at%)を電子ビーム蒸着して1500Å形成して、素子を作成した。この素子の発光

特性を乾燥窒素中で測定したところ、約20Vの直流電圧の印加で約100cd/m²の橙色の発光が得られた。

(実施例16)

有機発光体薄膜層の有機電荷輸送性材料として2,6-ジメチル-2',6'-ジ-ジ-ブチルジフェニルアミンを用い、有機発光材料として、N,N-(ジ-1,4-トピル)3,

4,9,10-ペリレンテトラカルボキシルイミドを用いた。第2図に示すようにガラス基板21にITO透明電極22を形成してから、正孔注入層23として1,1'-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを用い、 10^{-7} Torrの真空中で形成した。次に上記の有機発光材料が有機発光体薄膜中に1モル%含まれるように有機電荷輸送性材料とともに 10^{-7} Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層24を700Å形成した。最後に、背面電極25としてMgIn合金(In10at%)を電子ビーム蒸着して1500Å形成して、素子を作成した。この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約15Vの直流電圧の印加で約50cd/m²の赤色の発光が得られた。

(実施例17)

有機発光体薄膜層の有機電荷輸送性材料として3,9-ペリレンジカルボン酸ジフェニルエステルを用い、有機発光材料として、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランを用いた。第2図に示すようにガラス基板21にITO透明電極22を形成してから、正孔注入層23として1,1'-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを用い、 10^{-7} Torrの真空中で形成した。次に上記の有機発光材料が有機発光体薄膜中に1モル%含まれるように有機電荷輸送性材料とともに 10^{-7} Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層24を500Å形成した。最後に、背面電極25としてMgIn合金(In10at%)を電子ビーム蒸着して1500Å形成して、素子を作成した。この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約20Vの直流電圧の印加で約120cd/m²の赤色の発光が得られた。

(発明の効果)

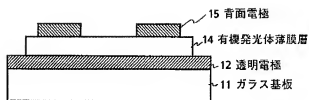
以上説明したように本発明により、青から赤に至る高輝度な有機薄膜EL素子のフルカラー化を実

現でき、低電圧駆動の薄膜発光体としてきわめて有効であり、その工業的価値は高い。

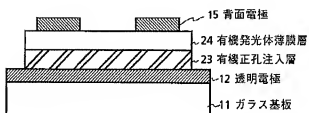
【図面の簡単な説明】

第1図から第4図は本発明の実施例に用いた有機薄膜EL素子の概略断面図、第5図は従来より知られている有機薄膜EL素子の概略断面図である。

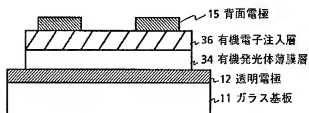
11,51...ガラス基板、12,25...ITO透明電極、23,43,53...有機正孔注入層、14,24,34,44,54...有機発光体薄膜層、15,55...背面電極、36,46...有機電子注入層



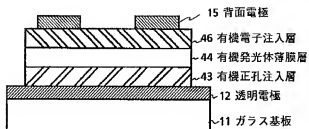
第 1 図



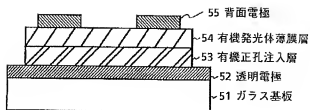
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第5図

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平2-306556
 (32) 優先日 平2 (1990) 11月13日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平2-279183
 (32) 優先日 平2 (1990) 10月19日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)